



CATALYST COMPOSITION FOR CERAMIC ELECTROLESS PLATING**Publication number:** JP60195077 (A)**Also published as:****Publication date:** 1985-10-03 JP1030794 (B)**Inventor(s):** AKAI YOSHITO; KONAGA NORIYUKI; ZAIRI YASUNORI;
WADA MASATOSHI; MORITSU YUKIKAZU JP1558441 (C)**Applicant(s):** OKUNO CHEM IND CO US4622069 (A)**Classification:** WO8702029 (A1)**- international:** *C04B41/88; C04B41/52; C23C18/18; C04B41/88; C04B41/45;*
*C23C18/18; (IPC1-7): C04B41/88; C04B41/90***- European:** C04B41/52; C23C18/18B**Application number:** JP19840051353 19840316**Priority number(s):** JP19840051353 19840316

Abstract not available for JP 60195077 (A)

Abstract of corresponding document: **US 4622069 (A)**

PCT No. PCT/JP85/00128 Sec. 371 Date Nov. 15, 1985 Sec. 102(e) Date Nov. 15, 1985 PCT Filed Mar. 14, 1985. A composition for forming electroless plating on ceramics which comprises (i) 1 weight part of at least one member selected from the group consisting of organic palladium compounds and organic silver compounds, (ii) 0.1 to 200 weight parts of at least one member selected from the group consisting of organic metal compounds, (iii) 10 to 1000 weight parts of an organic solvent and optionally (iv) 1 to 500 weight parts of at least one member selected from the group consisting of high molecular compounds and particulate inorganic substances.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-195077

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)10月3日

C 04 B 41/88
41/907412-4G
7412-4G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全14頁)

⑬ 発明の名称 セラミックスの無電解めつき用触媒組成物

⑭ 特 願 昭59-51353

⑮ 出 願 昭59(1984)3月16日

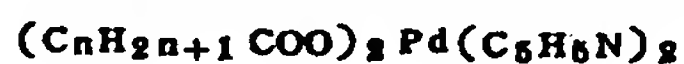
⑯ 発 明 者 赤 井 芳 人 和歌山県那賀郡岩出町金屋90-2
 ⑯ 発 明 者 小 永 宣 之 大阪市旭区新森1丁目7番 クローバーハイツ森小路3-850
 ⑯ 発 明 者 在 里 康 則 交野市大字星田2684の6
 ⑯ 発 明 者 和 田 正 敏 岸和田市上松町1198-2
 ⑯ 発 明 者 森 津 幸 和 西宮市高木西町14-26
 ⑰ 出 願 人 奥野製薬工業株式会社 大阪市東区横堀2-58
 ⑱ 代 理 人 弁理士 三 枝 英二 外2名

明 細 書

発明の名称 セラミックスの無電解めつき用触媒組成物

特許請求の範囲

① (I) (a) 一般式

[但し、 n 及び n' は、1 ~ 7 の整数を示す]

で示される有機パラジウム化合物、並びに

(b) 一般式

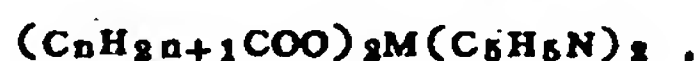
[但し n 及び n' は、1 ~ 7 の整数を示す]

で示される有機銀化合物

からなる群から選ばれた少なくとも1種1

重量部、

(II) 一般式

[但し、 n は 0 又は 1 ~ 18 の整数、 n' は1 ~ 18 の整数、 d' は、2 ~ 4 の整数を夫

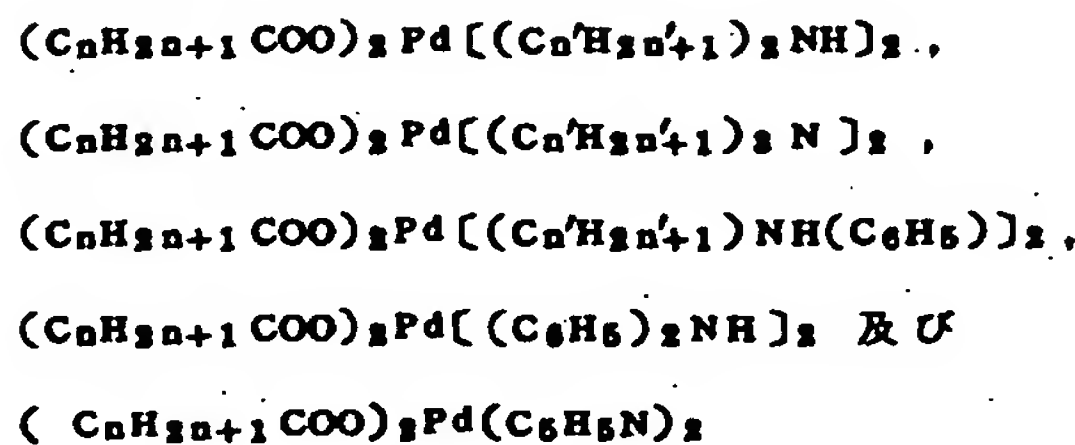
々示す。又、M は、銅、ニッケル、鉄、ア

ルミニウム、亜鉛及び錫を示す。]

で示される有機金属化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種0.1～200重量部、及び

- (Ⅲ) 有機溶媒10～1000重量部を含むことを特徴とするセラミックスの無電解めつき用触媒組成物。

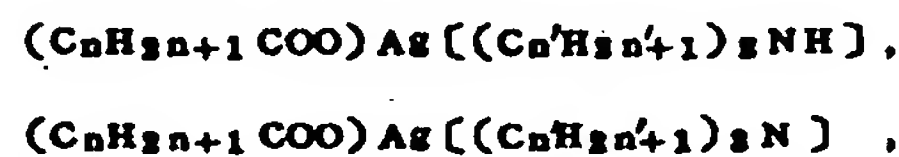
②(Ⅰ)(a) 一般式



[但し、 n 及び n' は1～7の整数を意味する]

で示される有機パラジウム化合物、並びに

(b) 一般式



々示す。又、 M は、銅、ニッケル、鉄、アルミニウム、亜鉛及び錫を示す。]

で示される有機金属化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種0.1～200重量部、

- (Ⅲ) 有機溶媒10～1000重量部、及び

- (Ⅳ) 高分子化合物及び無機粉末の少なくとも1種1～500重量部

を含むことを特徴とするセラミックスの無電解めつき用触媒組成物。

発明の詳細な説明

技術分野

本発明は、無電解めつき用触媒組成物に関し、更に詳しくは無電解めつき処理によりセラミックス基材上に銅又はニッケルからなる金属被膜を形成させるに先立ち、基材上に触媒金属を析出させる為の組成物に関する。

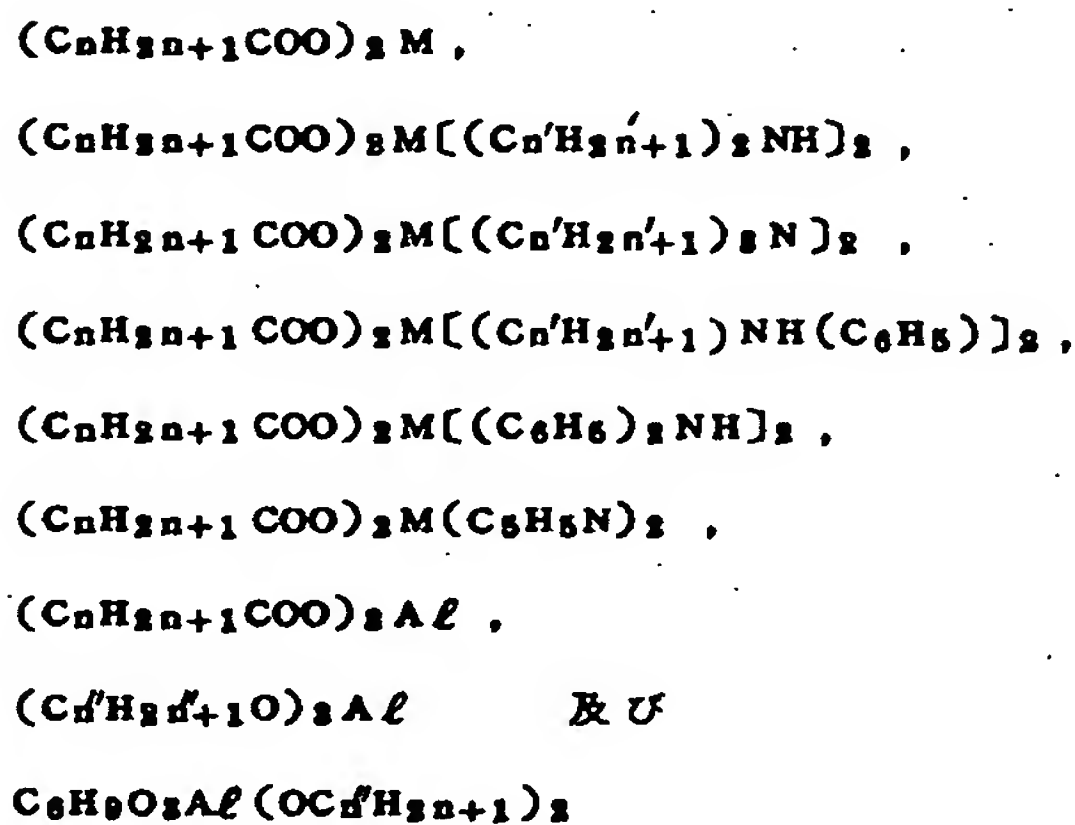
従来技術



[但し n 及び n' は、1～7の整数を示す]

で示される有機銀化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種1重量部、

(Ⅱ) 一般式



[但し n は、0又は1～18の整数、 n' は、1～18の整数、 d' は、2～4の整数を夫

セラミックス表面に金属導体被膜を形成する技術は、主に電子部品の製造に際し広く採用されている。このような技術の一つとして無電解めつき法がある。セラミックスは、無電解めつき浴に対する感応性を有していないので、無電解めつきにより金属被膜を形成させるに先立ち、その表面にパラジウム、銀等の触媒金属を予め付与しておく必要がある。触媒金属の付与方法としては、(ⅰ)触媒金属を酸性水溶液に溶解させて得た溶液にセラミックス基材を浸漬する方法、(ⅱ)有機溶剤に触媒金属化合物を溶解又は分散させた浴液に基材を浸漬するか或いは刷毛塗り、スプレー塗り等の方法により基材上に該液を塗布した後、基材を加熱する方法、(ⅲ)有機ビヒクル等に触媒金属化合物を溶解又は分散させた組成物を基材上に印刷した後、加熱する方法等が知られている。しかしながら、公知の触媒金属付与方法には、以下の如き欠点の少なくとも1つが存在しており、その改善が要望さ

れている。

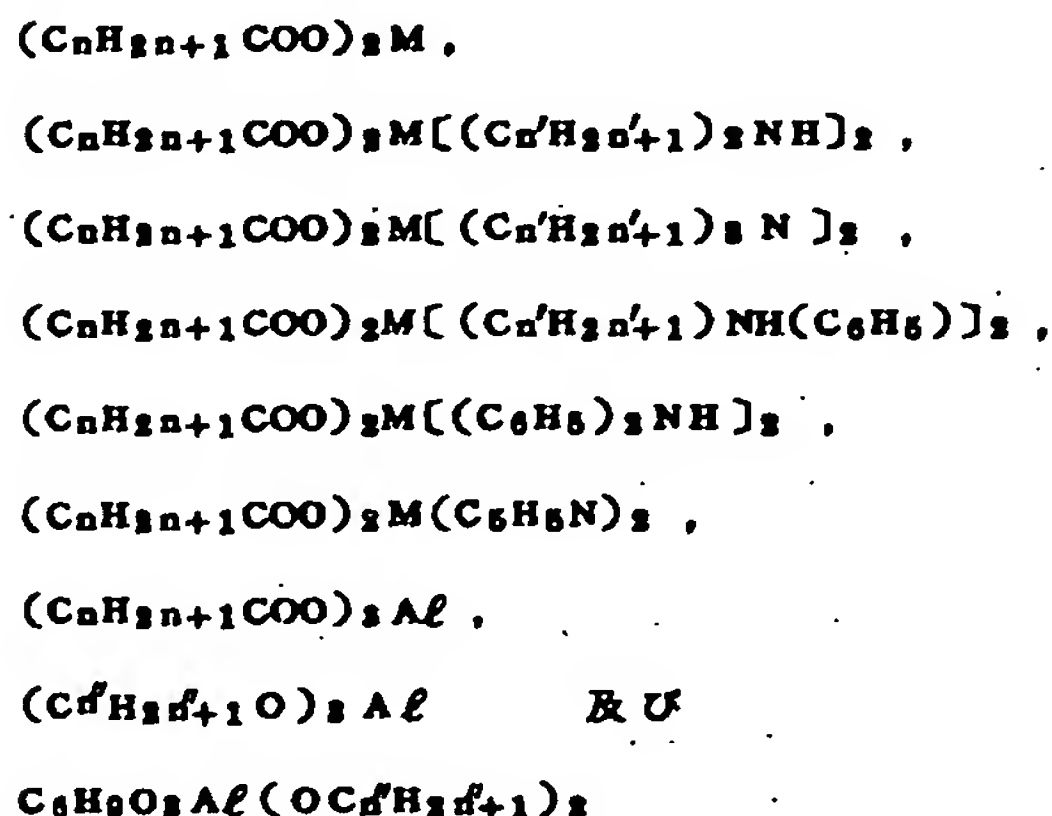
- (a) 高価な触媒金属化合物の含有量を高くしなければならぬので、高価となる。
- (b) 触媒金属化合物を含む組成物の貯蔵安定性が低い。
- (c) 触媒金属付与後に形成される無電解めつき金属のセラミックス基材に対する析出性及び密着性が十分満足すべきものであるとは言い難い。
- (d) 対象となるセラミックス材料に大巾な制限がある。
- (e) スクリーン印刷、部分的浸漬等によりセラミックス基材に触媒金属を付与した場合に、金属めつき層の寸法精度が低下する。

発明の構成

本発明者は、無電解金属めつき法における触媒金属付与方法について種々実験及び研究を重ねた結果、特定のパラジウム及び／又は銀の化合物と特定の有機金属化合物とを併用する組成物を使用

[但し n 及び n' は、1～7の整数を示す]
で示される有機銀化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種1重量部、

(II) 一般式

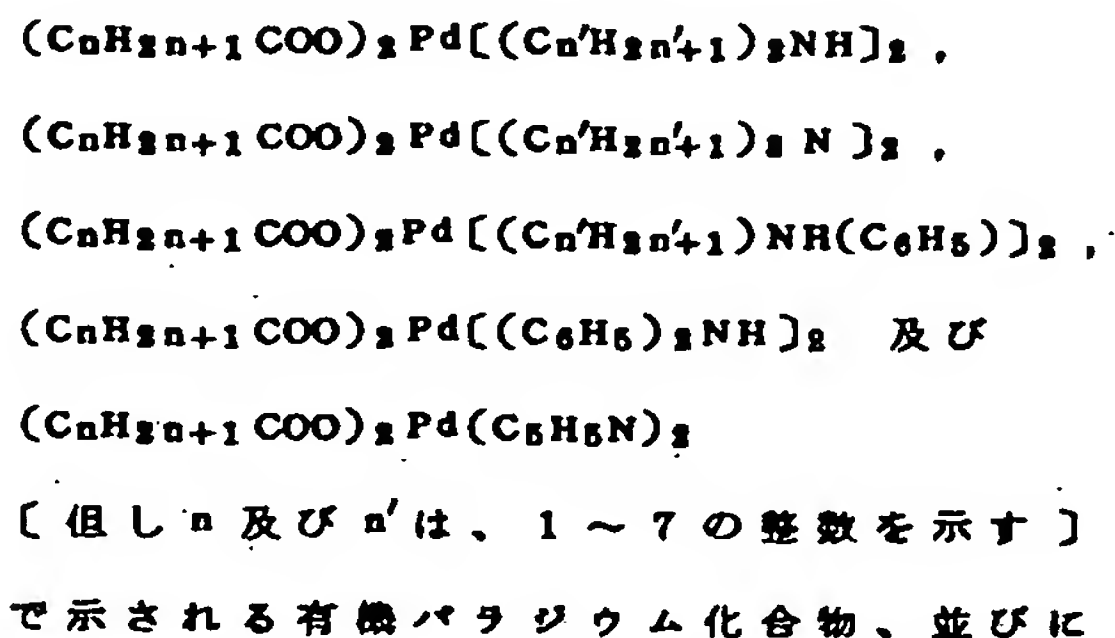


[但し n は、0又は1～18の整数、 n' は、1～18の整数、 d' は、2～4の整数を夫々示す。又、 M は、銅、ニッケル、鉄、アルミニウム、亜鉛及び錫を示す。]

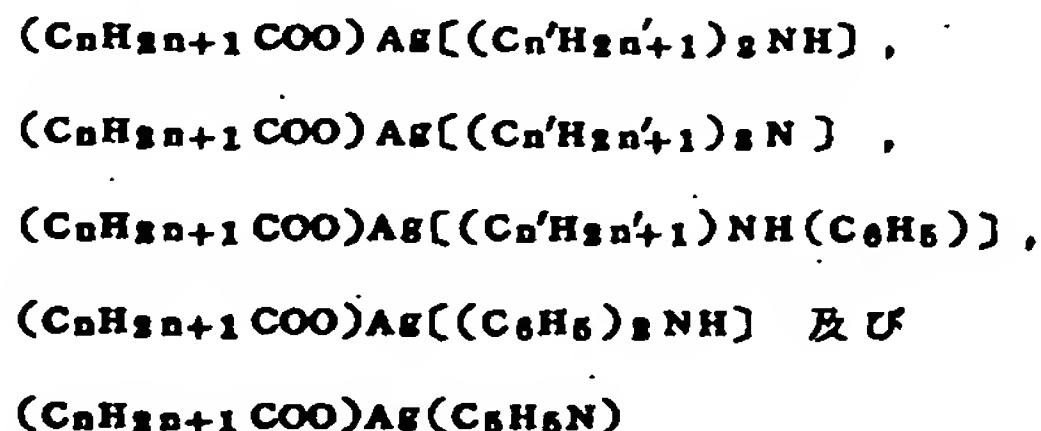
で示される有機金属化合物からなる群から選

する場合に、前記従来技術における問題点が実質的に解消若しくは大巾に軽減されることを見出した。即ち、本発明は、先ず下記の構成を有する発明(以下本願第一発明という)に係る。

①(I)(a) 一般式



(b) 一般式



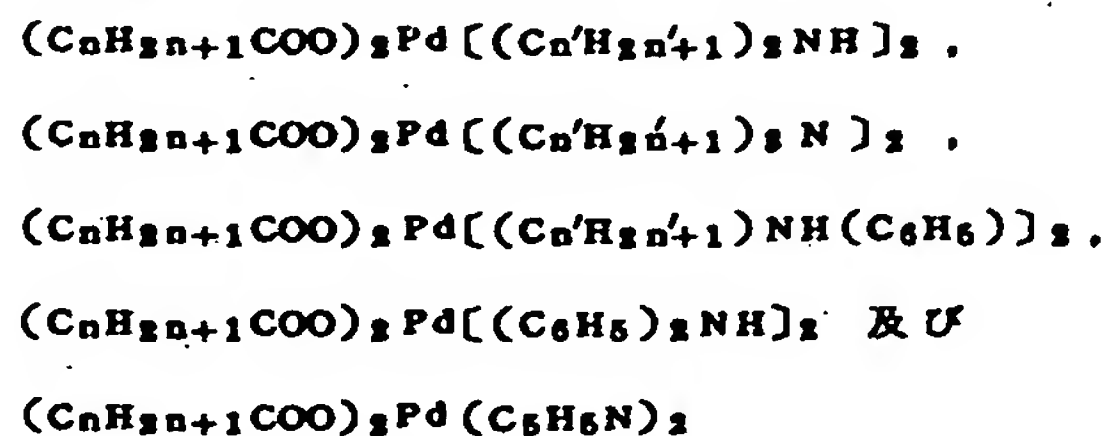
ばれた少なくとも1種0.1～200重量部、及び

(III) 有機溶媒10～1000重量部

を含むセラミックスの無電解めつき用触媒組成物。

更に、本発明者の研究によれば、本願第一発明の組成物に高分子化合物及び／又は無機粉末を配合する場合には、セラミックス基材と金属めつき皮膜との密着性がより一層改善されることが見出された。即ち、本発明は、下記の構成を有する発明(以下本願第二発明という)にも係る。

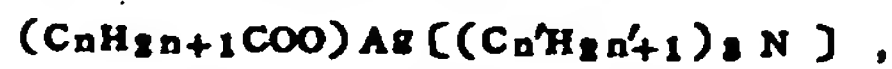
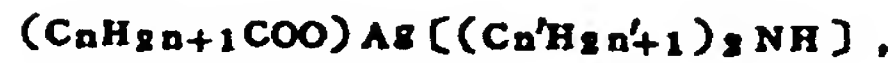
②(I)(a) 一般式



[但し n 及び n' は、1～7の整数を意味する]

で示される有機パラジウム化合物、並びに

(b) 一般式

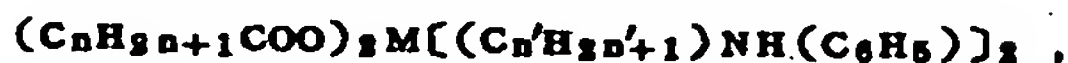


[但し n 及び n' は、1～7の整数を示す]

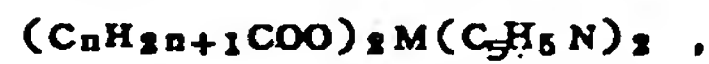
で示される有機銀化合物

からなる群から選ばれた少なくとも1種1重量部、

(ii) 一般式



(1) 本発明で使用する有機パラジウム化合物及び有機銀化合物は、脂肪族モノカルボン酸のパラジウム又は銀化合物に脂肪族又は芳香族の2級又は8級アミン化合物を配位させた化合物である。パラジウム又は銀と化合物を形成する脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、エナント酸、カプリル酸等の炭素数1～7の脂肪族モノカルボン酸が、化合物の有機溶剤への溶解性乃至分散性及び組成物の長期安定性の観点から特に好適である。炭素数8以上の脂肪族モノカルボン酸、オキシカルボン酸、ジカルボン酸等のパラジウム化合物及び銀化合物は、有機溶剤への溶解乃至分散性が低く、組成物中の安定性も劣るので、不適当である。又、上記の如き脂肪族モノカルボン酸のパラジウム化合物又は銀化合物に配位させるべき2級又は8級アミン化合物としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジノルマルプロピルアミ



[但し n は、0又は1～18の整数、 n' は、1～18の整数、 d' は、2～4の整数を夫々示す。又、 M は、銅、ニッケル、鉄、アルミニウム、亜鉛及び錫を示す。]

で示される有機金属化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種0.1～200重量部、

(iii) 有機溶媒10～1000重量部、及び

(iv) 高分子化合物及び無機粉末の少なくとも1種1～500重量部

を含むセラミックスの無電解めつき用触媒組成物。

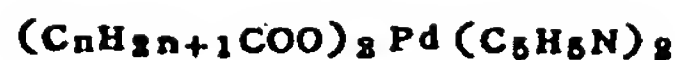
以下、本発明を構成する各成分等につき詳細に説明する。

ン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、フェニルエチルアミン、フェニルジプロピルアミン、ジフェニルアミン等が挙げられる。1級アミン化合物を配位させた脂肪族モノカルボン酸のパラジウム又は銀化合物は、溶解性乃至分散性及び安定性が低く、炭素数2未満の低級アミンを配位させたパラジウム又は銀の化合物は、その合成が容易ではなく、又炭素数の大きい高級アミンは溶解性乃至分散性が低いので、夫々不適当である。

有機パラジウム化合物及び有機銀化合物の一般式及び具体例を示せば、以下の通りである。

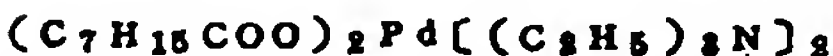
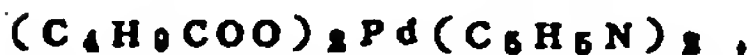
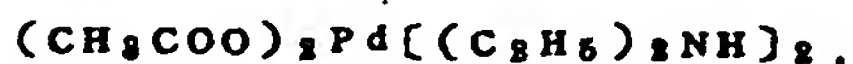
(a) 一般式で示される有機パラジウム化合物；





[但し n 及び n' は、1～7の整数を示す]。

有機パラジウム化合物としては、



等が好ましい化合物として具体的に例示される。

(b) 一般式で示される有機銀化合物；



成すべき脂肪族モノカルボン酸としては、一般式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ ($n=0\sim 18$) で示されるものがあり、塩としてはギ酸ニッケル、ギ酸銅、酢酸ニッケル、酢酸銅、酢酸亜鉛、酢酸鉄、酢酸錫、酢酸アルミニウム、プロピオン酸銅、プロピオン酸ニッケル、プロピオン酸鉄、プロピオン酸アルミニウム、プロピオン酸亜鉛、プロピオン酸錫、酪酸銅、酪酸ニッケル、酪酸鉄、酪酸アルミニウム、酪酸亜鉛、酪酸錫、吉草酸銅、吉草酸ニッケル、吉草酸鉄、吉草酸アルミニウム、吉草酸亜鉛、吉草酸錫、カプロン酸銅、カプロン酸ニッケル、カプロン酸鉄、カプロン酸アルミニウム、カプロン酸亜鉛、カプロン酸錫、カプリル酸銅、カプリル酸ニッケル、カプリル酸鉄、カプリル酸アルミニウム、カプリル酸亜鉛、カプリル酸錫、パルミチン酸銅、パルミチン酸ニッケル、パルミチン酸鉄、パルミチン酸アルミニウム、パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸錫、ステアリン酸銅、ステアリン酸

[但し n 及び n' は、1～7の整数を示す]。

有機銀化合物としては、

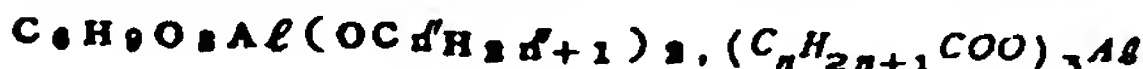


化合物として具体的に例示される。

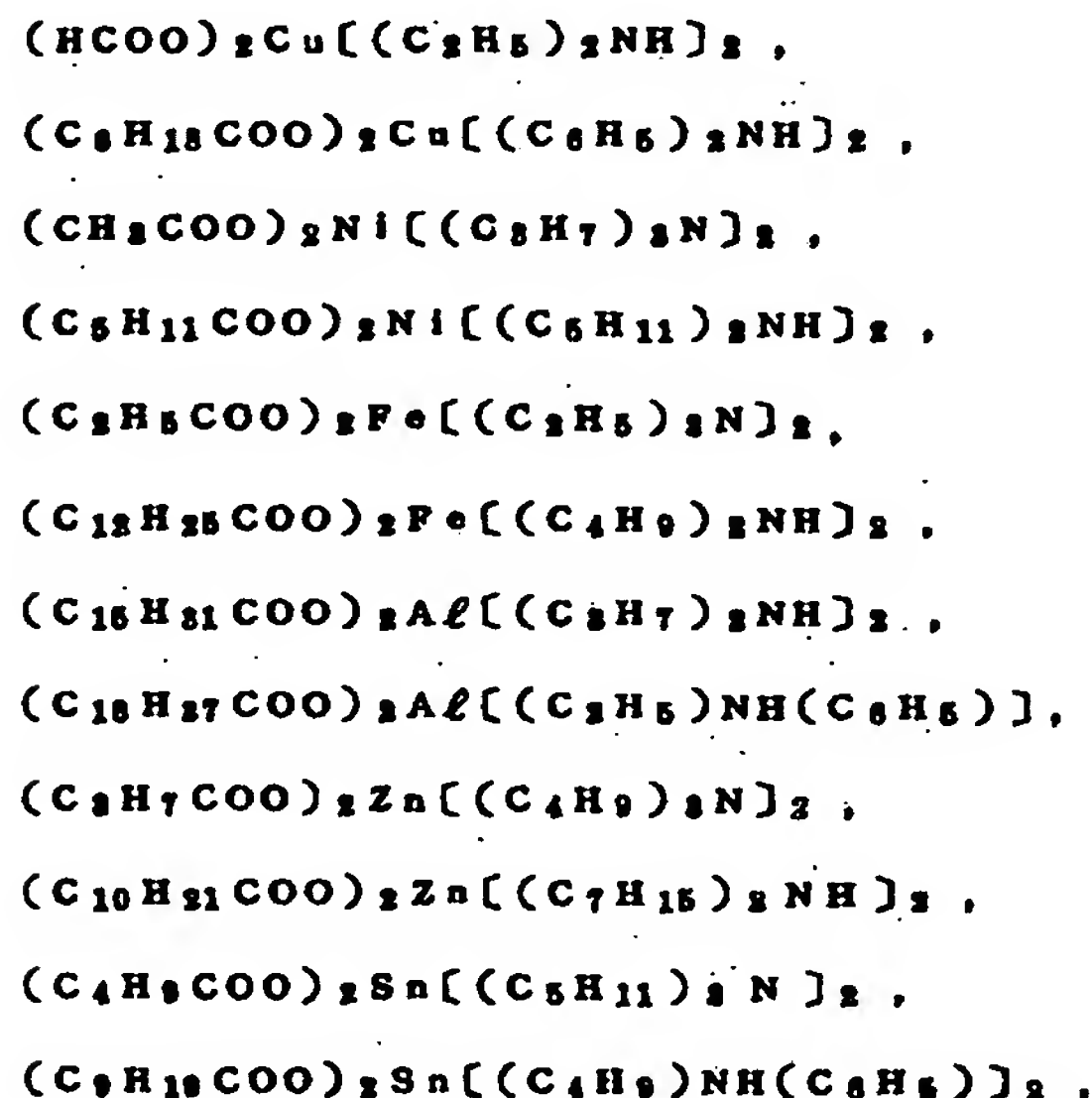
(2) 本発明において上記有機パラジウム化合物及び／又は有機銀化合物と併用される銅、ニッケル、鉄、アルミニウム、亜鉛及び錫の有機金属化合物としては、脂肪族モノカルボン酸の金属塩及び該金属塩に2級又は8級アミン化合物を配位させた化合物並びにアルミニウムのアルコラート及びキレート化合物が好適である。銅等の金属と塩を形

ニッケル、ステアリン酸鉄、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸錫等が例示される。又、これ等の脂肪族モノカルボン酸の金属塩に配位さるべき2級又は8級アミン化合物としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジノルマルプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリプロピルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、フェニルエチルアミン、フェニルジプロピルアミン、ジフェニルアミン等が例示される。

銅等の金属の有機化合物を一般式で示せば、以下の通りである：



上記一般式で示される有機金属化合物の具体例としては、以下の如きものが挙げられる：



1,1,1 - トリクロロエタン、四塩化炭素、エピクロルヒドリン、モノクロルベンゼン等の含塩素溶媒：メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ローブタノール、ローヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等のアルコール類：ポリエチレングリコール等の高分子アルコール類：アセトニトリル等のニトリル類：トリエチルアミン、イソプロピルアミン、アニリン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン類：アセトン、メチルエチルケトン、メチル-ローブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類：イソプロピルエーテル、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、ジオキサンのエーテル類：酢酸エチル、酢酸ブチル、アセト酢酸エチル、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセ

0.1 重量部未満では、2種の有機金属化合物の併用による効果が十分に発現されないのに対し、200重量部を上回る場合には、経済的に不利となるのみならず、無電解めつき被膜のセラミックス基材に対する密着力を低下させる。

(3) 本発明で使用する有機溶媒は、前記有機銀及びパラジウム化合物並びに銅等の有機化合物を良好に溶解若しくは分散させ得る限り、特に限定されず、印刷インキ、塗料、各種ペースト等において通常使用されている各種のものが使用される。

テート、ブチルカルビトールアセテート等のエステル類：~~※※※※※※※※※※~~等の高沸系~~※※※※※~~
~~※※※~~類※パインオイル、ターピネオール、バルサムオイル等の天然物等が例示される。

これ等の溶剤の使用量は、特に限定されないが、前記有機銅化合物及び／又は有機パラジウム化合物 1 重量部に対し、10～1000 重量部とすることが好ましい。

(4) 本願第二發明の組成物には、更に高分子化合物及び／又は無機粉末を加える。

高分子化合物は、スクリーン印刷等によりセラムックス基材上に、特定のパターンで触媒金属を付与する為には必須の成分である。高分子化合物としては、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のアクリレート類：エチルセルロース、ブチルセルロース、ニトロセルロース、酢酸セルロース等のセルロース類：ポリブタジエン、ポリスチロール、ポリエチレン、ポリプロピレン、酢

酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂等の熱可塑性樹脂等が例示される。

組成物中に無機粉末を加える場合には、組成物を塗布したセラミックス基材を焼成することにより、基材上に無機粉末が融着して基材表面に凹凸部分が無数に形成され、次いで、この凹凸部分に形成された触媒金属を介して無電解めつき層が形成されるので、物理的なアンカー効果によつてめつき金属の基材に対する密着力がより一層改善される。無機粉末としては、例えば、 SiO_2 、 PbO 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 BaO 、 MgO 、 BeO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Na_2O 、 Li_2O 等の金属酸化物： PbF_2 、 SnF_2 、 CaF_2 等の金属弗化物；その他タルク、コーデイライト、カオリン、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、炭化ケイ素、炭化ホウ素、窒化ホウ素、窒化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸鉛等が例示され

任意の方法により、セラミックス基材に本発明触媒組成物を塗布する。次いで、該セラミックス基材を180～1600℃程度の温度で空气中で5～60分間程度乾燥若しくは焼成することにより、有機パラジウム化合物及び／又は有機銀化合物並びに銅等の有機化合物が分解し、パラジウム及び／又は銀並びに銅等が微粒状の単体又は酸化物としてセラミックス基材の表面に点在することとなる。この際、有機溶剤及び高分子化合物（本願第二発明の場合）は蒸発又は熱分解して大気中に飛散し、無機粉末（本願第二発明の場合）は、セラミックス基材表面に残存する。尚、無機粉末を使用する場合には、無機粉末の軟化点（一般に500℃以上）の上下約80℃の範囲内で行ない、無機粉末をセラミックス基材に十分に融着させることが好ましい。次いで、加熱されたセラミックス基材が約50℃以下となった後、これを無電解めつき液に浸漬することにより、めつき金属を析出さ

る。これ等は、単独又は2種以上の混合物として使用され、又例えばガラスエナメル組成物の形態で使用しても良い。無機粉末の粒度は、1～10 μm 程度とすることが好ましい。

高分子化合物及び／又は無機粉末の使用量は、前記有機銀化合物及び／又は有機パラジウム化合物1重量部に対し、1～500重量部とすることが好ましい。

本発明触媒組成物は、(I)有機パラジウム化合物及び／又は有機銀化合物、(II)銅等の有機化合物、及び(III)有機溶媒（本願第一発明の場合）を、或いは更に(IV)高分子化合物及び／又は無機化合物を加えて（本願第二発明の場合）、攪拌混合し、有機溶媒中に他の成分を均一に溶解乃至分散させることにより容易に得られる。

セラミックスの無電解めつき処理に際しては、浸漬法、刷毛塗り法、デイスペンサーによる滴下法、スクリーン印刷法、スプレー法、転写法等の

せる。セラミックス基材の成分、加熱温度、触媒金属付着量、めつき条件等の種々の要因により、無電解めつきの析出が不十分である場合には、約50℃以下となったセラミックス基材を塩酸、硫酸、弗化水素酸等の鉱酸の希釈液に浸漬し、水洗した後、無電解めつき液に浸漬することにより、金属の析出を改善し得る。無電解めつき液としては、公知の銅めつき液及びニッケルめつき液が使用される。具体的には、銅めつき液としては、ホルムアルデヒド、ジメチルアミンボラン、ホウ水素化ナトリウム等の公知の還元剤を使用する無電解銅めつき液があり、例えば、商標名“TMP化学銅#500”、“OPC-700”、“OPCカッパー”、“カッパーLP”、“カッパーFL”の下に市販されている液（いずれも奥野製薬工業（株）等が好適である。又、ニッケルめつき液としては、次亜リン酸ナトリウム、ジメチルアミンボラン等の公知の還元剤を使用する無電解ニッケ

ルめつき液があり、例えば、商標名“トッブコロ
ンN-47”、“トッブコロントR”、“トッブ
ニコロンEL-70X”、“TMP化学ニッケル”、
“ナイクラッド740”、“ナイクラット741”
の下に市販されている液(いずれも奥野製薬工業
製)等が例示される。

尚、上記の如くして銅又はニッケルめつき皮膜
を形成されたセラミックス基材を、必要ならば、更
に電解めつき及び/又は無電解めつき処理し、銅、
ニッケル、錫、ハンダ、銀、金等のめつき皮膜を
複層状に形成させてもよい。

本発明触媒組成物により処理した後、無電解め
つきに供されるセラミックス基材としては、特に
制限はなく、酸化物、窒化物、炭化物、硼化物の
単独及び混合物の焼結体が挙げられ、具体的には、
アルミナ、ムライト、ジルコニア、ペリリア、フ
ォルステライト、ステアタイト、フェライト等の
酸化物系セラミックス；チタン酸バリウム、チタ

金属の析出性、密着性等の低下は全く認められな
い。

(2) 本発明組成物においては、浸透性に優れた有
機溶剤中に他の成分が極めて良好に溶解乃至分散
しているので、セラミックス基材表面の平滑な部
分のみならず微細な凹凸や隙間にも有機溶剤とと
もに触媒金属化合物も均一に浸透する。従つて、
無電解めつきに際し、この様な凹凸及び隙間にま
でも金属が均一に析出するので、アンカー効果に
よるセラミックス—金属被膜間の密着力が強固と
なり、又一個の製品の異なる部位におけるめつき
金属の析出不均一や量産される複数個の製品間
におけるめつき金属の析出のバラツキも大巾に解
消される。

(3) 本発明触媒組成物は、貯蔵安定性が優れて
いるにもかかわらず、セラミックス基材に塗布後加
熱する場合には、180～1600℃という広範
囲の温度域で容易に分解して、金属パラジウム又

ニ酸ストロンチウム、チタン酸鉛、チタン酸ジルコ
ン酸鉛等のチタン酸化合物系セラミックス；窒化
硼素、窒化硅素、窒化チタン等の窒化物系セラミ
ックス；炭化硅素等の炭化物系セラミックス；硼
化チタン等の硼化物系セラミックス等が例示され
る。

本発明組成物を使用してセラミックス基材に触
媒金属を付与し、次いで所望のめつき皮膜を形成
させる方法は、コンデンサーの電極、圧電セラミ
ックスの電極及びセラミックスセンサーの電極の
形成、セラミックス抵抗体及びセラミックス発熱
体の製造、セラミックス及びホーロー基板上への
導体回路形成などに極めて有用である。

発明の効果

(1) 本発明触媒組成物は、貯蔵安定性に極めて優
れている。即ち、該組成物は、8ヶ月の保存後
にも、その成分の分離や、沈降は実質上認められず、
又セラミックス基材に付与した場合にも、めつき

は銀となり、優れた触媒効果を発揮する。

(4) 有機パラジウム化合物及び/又は有機銀化合物
と併用される銅等の有機金属化合物は、セラミッ
クス基材上で加熱されて銅等の金属又は金属酸
化物の微粒子となる。この金属粒子又は無電解め
つき液中の還元剤の作用により金属酸化物から生
成する金属粒子は、それ自体は実質的に触媒活性
を有していないが、パラジウム及び/又は銀との共存
下にこれ等触媒金属の触媒活性を大巾に向上させ
るという特異な効果を奏する。この様な特異な効
果が奏される理由は、未だ十分に解明されるには
いたっていないが、以下の様なものであらうと推
考されている。即ち、有機パラジウム化合物又は
有機銀化合物を加熱すると、分解により金属微粒
子と少量の金属酸化物微粒子とが生成し、後者が
前者の触媒作用を阻害する。この触媒金属の酸化
物は、酸又は無電解めつき液中に存在する還元剤
と接触しても、容易に金属とはなり難い。しかる

に、有機パラジウム化合物及び/又は有機銀化合物と銅等の有機金属化合物とを併用する場合には、パラジウム及び/又は銀の酸化物の生成が大巾に抑制され、パラジウム及び/又は銀の金属微粒子の触媒作用に対する阻害現象は大巾に低下する。

(5) パラジウム及び/又は銀の触媒活性が著るしく向上するので、高価な触媒金属化合物の使用量を最大50%程度まで減少させることができる。従つて、セラミックス製品の製造コストが低下する。

(6) チタン酸鉛、チタン酸ジルコン酸鉛等の鉛含有セラミックスやビスマス含有セラミックスの如き従来無電解めっきの析出が困難であつたセラミックスに対しても、無電解めっきを極めて容易に析出させることが可能である。

(7) 従来セラミックス製品をめっき処理する場合には、セラミックス原料配合物を混合・粉碎し、成形及び仮焼成し、次いで本焼成した後、触媒金属化合物を含む組成物をコーティングし、200

の存在も、めっき皮膜金属とセラミックス基材との密着力を大きく向上させる。これは、銅等の金属がめっき皮膜金属とセラミックス基材との間に介在して化学的結合(金属結合)を形成させることにより、前述のアンカー効果による密着力を補強する為と推考される。

(8) セラミックス材料上に特定パターンの無電解めっき部を形成させる場合、セラミックス材料上のめっきを形成すべき個所にのみ予め触媒組成物をスクリーン印刷する。この際、触媒組成物の印刷精度がそのままパターンめっきの精度となることが多い。従つて、触媒組成物が微細なパターン部以外に拡がるのを防止する為に、高粘度の有機ビヒクルやガラスエナメル等の配合量を増加させて組成物のチキソトロピー性を向上させることが行なわれている。この場合、印刷精度はたしかに向上するものの、組成物の粘度上昇が著るしいので、印刷作業性の低下は避け難い。しかるに、本

～800℃程度で焼成し、無電解めっきを行なっている。この際、触媒組成物コーティング後の焼成温度を800℃程度までとしているのは、触媒金属の酸化を抑制し、もつて酸化物形成による無電解めっき時の触媒効果の低下を防止する為である。これに対し、有機パラジウム化合物及び/又は有機銀化合物と銅等の有機金属化合物とを併用する本発明触媒組成物を使用する場合には、銅等の併用金属の存在が触媒金属の酸化を良好に抑制するので、組成物コーティング後の焼成を1600℃程度までの高温で行なつても差支えない。従つて、セラミックスを成形及び仮焼成した後、直ちに触媒組成物をコーティングし、800～1600℃程度で焼成し、無電解めっきを行なうことが可能となるので、触媒組成物のコーティングに先立つ成形体の本焼成工程を省略することが可能となる。

(8) 本発明触媒組成物で使用する銅、ニッケル、鉄、アルミニウム、亜鉛及び錫の少なくとも1種

発明組成物は、銅等の有機金属化合物を併有するので、組成物の粘度上昇が少ないにもかかわらず、チキソトロピー性が著るしく向上し、印刷精度と印刷作業性とを兼ね備えたものとなる。

実 施 例

以下実施例を示し、本発明の特徴とするところを更に一層明らかにする。尚、以下において、“部”及び“%”とあるのは夫々“重量部”及び“重量%”を示すものとする。

実施例 1

アセトン44.8部及び酢酸ブチル50部からなる混合溶媒に $(CH_3COO)_2Pd[(C_2H_5)_3NH]_2$ 0.25部及び酢酸ニッケル5部を溶解乃至分散させて本発明触媒組成物を得た。次いで、該組成物に96%アルミナセラミックス片(8×8×0.5mm³) 100個を20℃で5分間浸漬した後、150℃で10分間加熱した。冷却後のアルミナセラミックス片を無電解ニッケルめっき液(A)内

で90℃で10分間めつき処理した。

第1表に無電解ニッケルめつき液(A)及び以下の各実施例及び比較例で使用するめつき液の組成を示し、第2表に各実施例及び比較例による触媒組成物の貯蔵安定性並びに得られる無電解めつきの特性を示す。

実施例2

トルエン96.6部に $(C_2H_5COO)Ag(C_2H_5N)$ 0.4部及び $(CH_3COO)_2Cu[(C_2H_5)_2NH]_2$ 8部を分散乃至溶解させた本発明触媒組成物に窒化ケイ素焼結体(20mm×20mm×10mm)を25℃で8分間浸漬した後、200℃で15分間加熱した。焼結体を冷却した後、無電解銅めつき液(B)中で55℃で20分間めつき処理した。

実施例8

エチルセルロース15部及びブチルカルビトールアセテート79.9部からなるビヒクルに $(C_4H_9COO)_2Pd[(C_2H_5)_2N]_2$ 1部及びステア

印刷し、170℃で10分間乾燥した後、450℃で18分間焼成した。セラミックス板を冷却した後、無電解銅めつき液(C)に浸漬し、87℃で20分間めつき処理した。

実施例5

ポリエチレングリコール95部に $(C_6H_{11}COO)_2Pd[(C_2H_5)_2NH]_2$ 2部、ステアリン酸亜鉛1部及び $(C_2H_5COO)_2Fe[(C_2H_5)_2N]$ 2部を溶解乃至分散して本発明触媒組成物を得た。次いで、フェライト焼結板(10mm×10mm×5mm)の中央部に設けられた凹部(縦4mm×横4mm×深さ2mm)にデイスペンサーにより上記組成物2mgを滴下した後、該焼結板を400℃で8分間焼成した。焼結板を冷却した後、無電解ニッケルめつき液(D)中で85℃で14分間めつき処理した。

実施例6

バルサムオイル89部に

リン酸錫4部を溶解乃至分散させて本発明触媒組成物を得た。800メッシュスクリーンを使用して96%アルミナセラミックス板(50mm×50mm×0.65mm)の片面に該組成物により巾150μm、長さ40mmの線を8本スクリーン印刷し、150℃で10分間乾燥した後、500℃で10分間焼成した。アルミナセラミックス板を冷却した後、無電解ニッケルめつき液(A)中で77℃で10分間めつき処理した。

実施例4

メチルメタクリレート10部、エチルセロソルブ89部及びアセト酢酸エチル40部からなるビヒクルに $(CH_3COO)_2Pd[(C_2H_5)_2NH(C_2H_5)]_2$ 0.5部、 $(CH_3COO)_2Ag[(C_2H_5)_2NH]$ 0.5部、プロピオン酸銅5部及び酢酸鉄5部を溶解乃至分散させた。得られた組成物を200メッシュスクリーンにより98%アルミナセラミックス板(50mm×50mm×0.65mm)の片面全面にスクリーン

$(C_2H_5COO)_2Pd[(C_4H_9)_2NH]_2$ 10部及びアルミニウムイソプロピレート1部を溶解乃至分散して得た組成物を転写方式によりチタン酸バリウム焼結円板(直径15mm×厚さ0.1mm)の両面に直径10mmに印刷した後、590℃で18分間焼成した。冷却後、該焼結円板を無電解めつき液(A)に90℃で5分間浸漬してめつきを行なった。

実施例7

ブチルセルロース11部、メチルエチルケトン22部及びバインオイル26部からなる混合溶媒に $(CH_3COO)_2Pd[(C_2H_5)_2N]_2$ 5部、 $(C_6H_{11}COO)_2Cu[(C_4H_9)_2N]_2$ 12部及びガラスエナメル(SiO_2 50%、 B_2O_3 15%、 PbO 15%、 Na_2O 5%、 Li_2O 8%、 ZrO_2 4%、 Al_2O_3 8%、 CaF_2 4%及び TiO_2 1%) 20部を溶解乃至分散させて触媒組成物とした。チタン酸ジルコン酸鉛焼結板(20mm×10mm×0.8mm)の両面に250メッシュスクリーンにより該

組成物を18mm×8mmにスクリーン印刷し、150℃で5分間乾燥した後、620℃で20分間焼成した。冷却後の焼結板を5容量%塩酸に20℃で20秒間浸漬し、水洗した後、無電解ニッケルめつき液(E)に90℃で6分間浸漬して、めつきを行なった。

実施例8

A B S樹脂8部、アセトン18部、イソプロピルアルコール28部及びトルエン20部からなるビヒクルに $(C_8H_7COO)Ag[(C_6H_5)_2NH]$ 7部、 $(C_8H_5COO)_2Pd[(C_6H_5)_2NH]_2$ 2部、ギ酸銅2部、カブロン酸ニッケル5部、ステアリン酸アルミニウム7部及びガラスエナメル(SiO_2 58%、 PbF_2 14%、 B_2O_3 18%、 Na_2O 4%、 Li_2O 8%、 B_2O 2%、 Al_2O_3 5%、 BaO 8%及び TiO_2 8%)8部を溶解又は分散させた。得られた触媒組成物をソーダライムガラス板(50mm×50mm×5mm)の全面にスプレー

(全長170mm)にスクリーン印刷し、150℃で20分間乾燥した後、1500℃で50分間焼成した。焼成体を冷却後、20容量%塩酸に80℃で60秒間浸漬し、水洗し、次いで無電解ニッケルめつき液(H)に65℃で20分間浸漬した。該焼成体を水洗し、次いで5容量%硫酸液に20℃で80秒間浸漬した後、電気銅めつき液(I)に浸漬し、20℃、1.5A/dm²で80分間電気めつきした。

比較例1-A

塩化パラジウム0.2部、アセトン50部及び酢酸ブチル50部からなる触媒組成物を使用する以外は、実施例1と同様の処理を行なった。

比較例1-B

$(CH_3COO)_2Pd[(C_2H_5)_2NH]_2$ 0.25部、アセトン50部及び酢酸ブチル50部からなる触媒組成物を使用する以外は、実施例1と同様の処理を行なった。

して厚さ約10μmに塗布した後、100℃で10分間乾燥し、次いで560℃で12分間焼成した。該ガラス板を冷却した後、無電解めつき液(F)に25℃で60分間浸漬して銅めつきした後、水洗し、無電解めつき液(G)中で55℃で10分間錫めつきした。

実施例9

ニトロセルロース5部、モノエタノールアミン27部及びモノクロルベンゼン29部からなるビヒクルに $(C_7H_{15}COO)_2Pd[(C_6H_5)_2NH]_2$ 10部、 $(C_8H_{13}COO)Ag[(C_6H_5)_2NH]$ 10部、パルミチン酸亜鉛4部、 $(C_7H_{15}COO)_2Sn[(C_6H_5)NH(C_2H_5)]_2$ 8部及びステアリン酸銅7部を溶解乃至分散させて本発明触媒組成物を得た。96%アルミナセラミックスの仮焼成板(100mm×100mm×1mm)の片面に270メッシュスクリーンにより上記触媒組成物を巾8mmの直角に屈曲する線状パターン

比較例2-A

トルエン100部及び酢酸銀0.4部からなる触媒組成物を使用する以外は、実施例2と同様の処理を行なった。

比較例2-B

トルエン100部及び $(C_2H_5COO)Ag(C_2H_5N)$ 0.4部からなる触媒組成物を使用する以外は、実施例2と同様の処理を行なった。

比較例3-A

エチルセルロース15部及びブチルカルビトールアセテート85部からなるビヒクルにパラジウム粉末0.5部を分散させた触媒組成物を使用する以外は、実施例8と同様の処理を行なった。

比較例3-B

$(C_4H_9COO)_2Pd[(C_2H_5)_2N]_2$ 1部、エチルセルロース15部及びブチルカルビトールアセテート80部からなる触媒組成物を使用する以外は、実施例8と同様の処理を行なった。

比較例 4 - A

塩化パラジウム 0.5 部、塩化銀 0.5 部、メチルメタクリレート 10 部、エチルセロソルブ 40 部及びアセト酢酸エチル 40 部からなる触媒組成物を使用する以外は、実施例 4 と同様の処理を行なった。

比較例 4 - B

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2$ 0.5 部、 $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Ag}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}]$ 0.5 部、メチルメタクリレート 10 部、エチルセロソルブ 40 部及びアセト酢酸エチル 40 部からなる触媒組成物を使用する以外は、実施例 4 と同様の処理を行なった。

比較例 5 - A

酢酸パラジウム 2 部、ステアリン酸亜鉛 1 部、 $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Pb}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}]_2$ 2 部及びポリエチレングリコール 95 部からなる触媒組成物を使用する以外は、実施例 5 と同様の処理を行なった。

比較例 5 - B

様にして処理を行なった。

比較例 7 - B

実施例 7 の触媒組成物中の

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}]_2$ 5 部 に代えて塩化パラジウム 5 部を使用する触媒組成物を用いて、実施例 7 と同様の処理を行なった。

比較例 8 - A

硝酸銀 7 部、酢酸パラジウム 2 部、ガラスエナメル 8 部、ABS 樹脂 8 部、アセトン 20 部、イソプロピルアルコール 25 部及びトルエン 80 部からなる触媒組成物を使用する以外は、実施例 8 と同様の処理を行なった。

比較例 8 - B

実施例 8 の触媒組成物から酢酸銅、カプロン酸ニッケル 5 部及びステアリン酸アルミニウム 7 部を除いた触媒組成物を使用して、実施例 8 と同様の処理を行なった。

比較例 9 - A

$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2\text{Pd}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]_2$ 2 部及びポリエチレングリコール 95 部からなる触媒組成物を使用する以外は、実施例 5 と同様の処理を行なった。

比較例 6 - A

パラジウム粉末 7 部をバルサムオイル 98 部に分散した触媒組成物を使用する以外は、実施例 6 と同様の処理を行なった。

比較例 6 - B

バルサムオイル 90 部と $(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Pd}[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}]_2$ 10 部 とからなる触媒組成物を使用する以外は、実施例 6 と同様の処理を行なった。

比較例 7 - A

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pd}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2$ 5 部、ガラスエナメル 20 部、ブチルセルロース 11 部、メチルエチルケトン 22 部及びパインオイル 28 部からなる触媒組成物を使用する以外は、実施例 7 と同

実施例 9 の触媒組成物からパルミチン酸亜鉛 4 部、 $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_2\text{H}_5)_2$ 8 部 及びステアリン酸銅 7 部を除いた触媒組成物を使用して、実施例 9 と同様の処理を行なった。

比較例 9 - B

$(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}]_2$ 10 部、 $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COO})\text{Ag}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}]$ 10 部、パルミチン酸亜鉛 8 部、 $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_2\text{H}_5)_2$ 15 部、ステアリン酸銅 20 部、ニトロセルロース 5 部、モノエタノールアミン 20 部及びモノクロルベンゼン 17 部からなる触媒組成物を使用する以外は、実施例 9 と同様の処理を行なった。

第 1 表

めつき液組成	調製方法
A. 硫酸ニツケル 20g クエン酸 80g リンゴ酸 80g 次亜リン酸ナトリウム 15g 酢酸鉛 1mg	各原料を60℃の温水600mlに入れて混合・溶解した液に水酸化ナトリウムを加えてpH 6.0に調整した後、全液量を1ℓとする。
B. 硫酸銅 10g EDTA 25g 85%ホルムアルデヒド 15g シアン化ナトリウム 1mg チオ尿素 0.8mg	各原料を水600mlに入れて混合・溶解した液に水酸化ナトリウムを加えてpH 12.8に調整した後、全液量を1ℓとする。
C. 硫酸銅 15g 酒石酸カリソーダ 15g EDTA 15g 85%ホルムアルデヒド 20g 貧血塩 70mg	各原料を水600mlに入れて混合・溶解した液に水酸化ナトリウムを加えてpH 12.7に調整した後、全液量を1ℓとする。

第 1 表 (続き)

めつき液組成	調製方法
D. 塩化ニツケル 25g コハク酸 20g グリコール酸 20g グリシン 10g 次亜リン酸ナトリウム 20g 硝酸鉛 2mg	各原料を60℃の温水600mlに入れて混合・溶解した液に水酸化ナトリウムを加えてpH 5.5に調整した後、全液量を1ℓとする。
E. 塩化ニツケル 80g クエン酸 40g 塩化アンモニウム 10g 次亜リン酸ナトリウム 85g チオ硫酸ナトリウム 8mg	各原料を60℃の温水600mlに加えて混合・溶解した液に水酸化ナトリウムを加えてpH 6.8に調整した後、全液量を1ℓとする。
F. 硫酸銅 12g 酒石酸カリソーダ 25g 85%ホルムアルデヒド 80g ジエチルチオ尿素 0.5mg 2-メルカプトベンゾチアゾール 0.5mg	各原料を水600mlに加えて混合・溶解した液に水酸化ナトリウムを加えてpH 18.0に調整した後、全液量を1ℓとする。

第 1 表 (続き)

めつき液組成	調製方法
G. 硫酸第1スズ 15g 硫 酸 12g グリコール酸 10g ジフェニルチオ尿素 2g	各原料を水に加えて混合・溶解して全液量を1ℓとする。
H. 酢酸ニツケル 80g クエン酸 10g プロピオン酸 10g トリエタノールアミン 10g ジメチルアミンボラン 7g 酢酸鉛 2.5mg	各原料を水600mlに加えて混合・溶解した液に水酸化ナトリウムを加えてpH 6.5に調整した後、全液量を1ℓとする。
I. 硫酸銅 100g/ℓ 硫 酸 200g/ℓ 塩化ナトリウム 100g/ℓ 光沢剤 (商標「ルチナ81」奥野製薬工業製) 8mg/ℓ	

第 2 表

実施例	めつき析出	めつきの塩分 ⁽¹⁾	貯蔵力 ⁽²⁾ kg/㎡	8ヶ月保存後の状態 ⁽³⁾
1	100/100析出	—	1~1.5	変化なし
2	100%析出	—	0.8~1.2	変化なし
3	100%析出	10~20μm	1.8~2.0	変化なし
4	100%析出	—	1.0~1.4	変化なし
5	100%析出	1mm以内	0.6~1.2	微粉末で均一分散
6	100%析出	0.2mm以内	0.5~1.8	変化なし
7	100%析出	0.1mm以内	0.7~1.5	変化なし
8	100%析出	—	0.8~1.4	変化なし
9	100%析出	20μm以内	1.5~2.0	変化なし

第 2 表 (続き)

	めつき折出	めつきの拡がり ⁽¹⁾	密着力 kg/cm^2 ⁽²⁾	8ヶ月保存後の状態 ⁽³⁾
比較例 1-A	50/100%折出	-	0.5 ~ 1.0	塩化パラジウムが沈殿
1-B	100/100%折出	-	0.2 ~ 0.5	変化なし
2-A	80 % 折出	-	0.4 ~ 0.8	変化なし
2-B	80 % 折出	-	0.5 ~ 1.0	変化なし
8-A	100 % 折出	30~80 μm	0.2 ~ 1.2	パラジウムが沈殿
8-B	60 % 折出	20~40 μm	0.8 ~ 1.2	変化なし
4-A	80 % 折出	-	0.5 以下	塩化パラジウム、塩化銀が沈殿
4-B	40 % 折出	-	0.5 以下	変化なし
5-A	100 % 折出	1mm 以内	0.4 以下	大きな固まりとなり、沈殿

第 2 表 (続き)

	めつき折出	めつきの拡がり ⁽¹⁾	密着力 kg/cm^2 ⁽²⁾	8ヶ月保存後の状態 ⁽³⁾
比較例 5-B	70 % 折出	1mm 以内	0.6 以下	微粉末で分岐
6-A	100 % 折出	1~2mm	0.5 以下	パラジウムが沈殿
6-B	100 % 折出	1~2mm	0.4 ~ 1.0	変化なし
7-A	50 % 折出	0.1mm 以内	0.3 ~ 0.8	変化なし
7-B	100 % 折出	0.1mm 以内	0.9 ~ 1.0	塩化パラジウムが沈殿
8-A	10 % 折出	-	-	硝酸銀が沈殿
8-B	80 % 折出	-	0.3 以下	変化なし
9-A	10%以下折出	-	-	変化なし
9-B	100 % 折出	50~70 μm	0.5 以下	変化なし

注：(1)
$$\text{めつきの拡がり} = \frac{(\text{めつき後の線幅}) - (\text{スクリーンのパターン幅})}{2}$$

(2) めつきされた材料に銅引き銅線をハンダ付けた後、直角方向に引張った時の値を示す。

n = 5

(3) 組成物を調製後、密閉容器に入れ、20 ~ 25℃で保存した。

(以上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二

